

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-167195

(43)公開日 平成11年(1999) 6月22日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | F I            |         |
|--------------------------|-------|----------------|---------|
| G 0 3 F 1/08             |       | G 0 3 F 1/08   | X       |
| B 0 8 B 3/08             |       | B 0 8 B 3/08   | A       |
|                          |       | 3/12           | A       |
| H 0 1 L 21/027           |       | H 0 1 L 21/304 | 6 4 2 B |
| 21/304                   | 6 4 2 |                | 6 4 2 Z |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-331797

(22)出願日 平成9年(1997)12月2日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71)出願人 591277382

株式会社渡邊商行

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号

(71)出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72)発明者 永村 美一

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

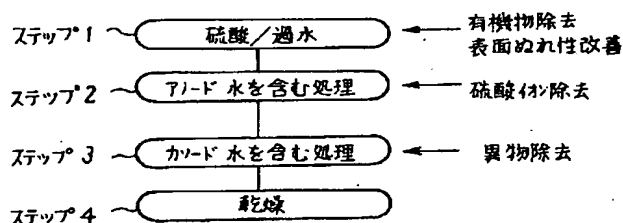
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトマスクの洗浄方法および洗浄装置

(57)【要約】

【課題】 残留硫酸や異物の除去効果が高く、また、位相シフトフォトマスクの遮光膜 (M o S i O N 膜) の透過率等に変動を与えることなく異物除去を効果的に行うことのできるフォトマスクの洗浄方法を得る。

【解決手段】 半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて洗浄する第一の工程と、フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去する第二の工程と、フォトマスクの表面に付着した異物を除去する第三の工程と、第一、第二および第三の工程が終了したフォトマスクを乾燥する第四の工程とを備えたフォトマスクの洗浄方法であって、第二の工程はアノード水を用いてフォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去し、第三の工程はカソード水を用いて異物を除去する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて洗浄する第一の工程と、

上記フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去する第二の工程と、

上記フォトマスクの表面に付着した異物を除去する第三の工程と、

上記第一、第二および第三の工程が終了した上記フォトマスクを乾燥する第四の工程とを備えたフォトマスクの洗浄方法であって、

上記第二の工程は、アノード水を用いて上記フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去することを特徴とするフォトマスクの洗浄方法。

【請求項2】 第二の工程に用いられるアノード水は、30℃以上に加温されていることを特徴とする請求項1に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項3】 第三の工程は、カソード水を用いて異物を除去することを特徴とする請求項1に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項4】 第三の工程に用いられるカソード水は、微量のアンモニアを含んでいることを特徴とする請求項3に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項5】 第一の工程乃至第三の工程の少なくとも1つの工程において超音波処理を併用することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のフォトマスクの洗浄方法。

【請求項6】 半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて上記フォトマスクの表面を洗浄する酸槽と、

電解水生成ユニットで生成されたアノード水を用いて上記フォトマスクの表面を洗浄するリンス槽と、

上記電解水生成ユニットで生成されたカソード水を用いて上記フォトマスクの表面を洗浄する異物除去槽と、

洗浄された上記フォトマスクを乾燥する乾燥槽と、  
上記酸槽、上記リンス槽および上記異物除去槽のそれぞれに供給する洗浄液を所定の濃度あるいは温度に制御する洗浄液供給・制御手段とを備えたことを特徴とするフォトマスクの洗浄装置。

【請求項7】 上記酸槽、上記リンス槽および上記異物除去槽の少なくとも1つは超音波処理機能も有していることを特徴とする請求項6に記載のフォトマスクの洗浄装置。

【請求項8】 リンス槽で用いられるアノード水は、30℃以上に加温されていることを特徴とする請求項6に記載のフォトマスクの洗浄装置。

2

【請求項9】 所定の濃度のアンモニア水を異物除去槽に供給する手段を有し、上記異物除去槽で用いられるカソード水は微量のアンモニアを含んでいることを特徴とする請求項6に記載のフォトマスクの洗浄装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体（LSI）製造の写真製版工程において原盤として使用され、極めて清浄な表面を得ることが要求されるフォトマスクの洗浄方法およびその洗浄装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フォトマスクは、半導体製造の写真製版工程において、転写装置でウエハの表面に集積回路のパターンを転写する際に原盤となるものであり、その表面に作り込まれたパターンに欠陥があったり、解像限界以上の異物が存在すると、それがウエハ上にパターンとして転写されてしまう。従って、フォトマスクの表面上には解像限界以上のいかなる欠陥も異物の存在も許されない。また、集積回路の高集積化・微細化に伴い、許容される欠陥や異物のサイズは0.5μmまで要求されてきている。従来のフォトマスクの洗浄は、ウエハ洗浄で実績のあるRCA洗浄（硫酸等の酸と過酸化水素水の混合液あるいはアンモニア水等のアルカリ性薬液と過酸化水素水の混合液を用いた洗浄）をベースにした洗浄方法を採用していた。その洗浄プロセスのフローを図11に示す。

【0003】図11に基づいて、従来のフォトマスク洗浄工程について説明する。まず、ステップ1の工程において、フォトマスク表面に存在するレジスト、溶剤残等の有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いた洗浄をする。この工程でフォトマスク表面のぬれ性は改善され、その後の洗浄の効率を上げている。次に、ステップ2の工程において、フォトマスク表面に残留する硫酸等の薬液の残留を除去するために高温の純水によるリンス（濯ぎ）を行う。次に、ステップ3の工程において、付着した異物を除去することを目的として加温したアンモニアと過酸化水素水の混合液中で浸漬洗浄する。

【0004】この時、より効果的に異物を除去するために浸漬槽にメガソニック超音波を加えることもある。次に、この工程の後にも、ステップ4の工程に示すように純水によるリンス（濯ぎ）が必要である。最後に、ステップ5の工程において純水でリンスされたフォトマスクを乾燥させる。なお、ステップ3の工程では、アンモニアと過酸化水素水の混合液は用いずに純水のみや洗剤を加えた純水を用いてメガソニック等の超音波を加えた洗浄も行うこともある。

【0005】以上説明したような浸漬洗浄方法では、複数のフォトマスクを同時に槽内に浸漬することで洗浄処理の効率を上げることができるが、汚染のひどいフォト

## 3

マスクの汚れが別の比較的清浄なフォトマスクを汚染してしまう可能性がある。この点を改善するために、1枚のフォトマスクを洗浄するための薬液を使い捨てる方式として、固定されたまたはスイングするノズルから薬液、純水等を水平に回転させたフォトマスクの表面にそそぎ、1枚のフォトマスクを洗浄するための薬液を使い捨てる方式（スピン方式）の洗浄も行われている。スピン方式の洗浄方法では、異物を効果的に除去する手段として高圧ジェット純水リンス、メガソニック純水リンス等の機械的な洗浄を行うこともある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】図11に示したような従来の洗浄方法では、硫酸／過酸化水素水の処理（ステップ1の工程）後の洗浄が不十分なためにフォトマスク表面に硫酸が残留した場合にはフォトマスクの表面にくもりが発生する。フォトマスク表面にこのようなくもりが発生するとフォトマスク上のパターンのない部分（ウエハに転写する時に光が透過する部分）の透過率が下がり、ウエハ上にパターン形成されたレジストの寸法に変動が生じ、集積回路（LSI）内の配線の断線等を引き起こし、LSI自体の特性を悪化させる。従来の洗浄方法では、この硫酸の残留を防ぐために硫酸／過酸化水素水の処理（ステップ1の工程）後に大量の純水リンスをするか純水を加温した温純水でのリンス（ステップ2の工程）を行っていたが、大量の純水の消費や純水を加温するための電気エネルギーを消費していた。

【0007】また、異物除去の目的のアンモニア／過酸化水素の処理工程（ステップ3の工程）における浸漬方式の洗浄では複数のフォトマスクを同じ薬液を用いて処理するので、薬液の劣化や汚染をさけるために薬液の交換頻度が増加し、薬液の使用量が増加する。さらに、洗浄効率（洗浄歩留まり）が悪い場合には1枚のフォトマスク当たりの洗浄回数が増えることになり、そのために薬液使用量、純水使用量、電気等のエネルギーの使用量が増加する。また、最近ではフォトマスクを透過した位相を部分的に変えることによりウエハ上でのレジストの解像力を上げる位相シフトフォトマスクが開発され実用化している。

【0008】MoSiON膜はこの位相シフトフォトマスクの一種であるハーフトーンフォトマスクの遮光膜に使用されている材料であるが、従来のアンモニア／過酸化水素水中への浸漬処理のような強アルカリの洗浄処理では透過率や位相角が大幅に変動してしまい製品として出荷する際の品質を保持できなかった。従って、実際には異物除去に有効なアンモニア／過酸化水素水を用いた洗浄工程（ステップ3の工程）はMoSiON膜には実施できず、純水のみや洗剤を用いた洗浄を行っていたので異物の残留が問題になっていた。

【0009】本発明はこのような問題点を解決するたになされたものであり、（1）洗浄工程後にフォトマスク

## 4

表面に残留する薬液（主として硫酸）を効果的に除去し、フォトマスクの品質を向上させる、（2）少量の薬液で従来の洗浄方法と同等あるいはそれ以上の異物除去効果を発揮し薬液や純水の使用量を削減する、（3）また、位相シフトフォトマスクの遮光膜（MoSiON膜）の透過率等に変動を与えずに異物除去を効果的に行う、ことのできるフォトマスクの洗浄方法および洗浄装置を提供することを目的とする。

【0010】

10 【課題を解決するための手段】この発明に係るフォトマスクの洗浄方法は、半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて洗浄する第一の工程と、フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去する第二の工程と、フォトマスクの表面に付着した異物を除去する第三の工程と、上記第一、第二および第三の工程が終了したフォトマスクを乾燥する第四の工程とを備えたフォトマスクの洗浄方法であって、第二の工程はアノード水を用いてフォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去することを特徴とするものである。

【0011】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法は、第二の工程に用いられるアノード水は、30℃以上に加温されていることを特徴とするものである。

【0012】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法の第三の工程は、カソード水を用いて異物を除去することを特徴とするものである。

【0013】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法の第三の工程に用いられるカソード水は、微量のアンモニアを含んでいることを特徴とするものである。

30 【0014】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法の第一の工程乃至第三の工程の少なくとも1つの工程において超音波処理を併用することを特徴とするものである。

【0015】この発明に係るフォトマスクの洗浄装置は、半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて上記フォトマスクの表面を洗浄する酸槽と、電解水生成ユニットで生成されたアノード水を用いてフォトマスクの表面を洗浄するリンス槽と、電解水生成ユニットで生成されたカソード水を用いてフォトマスクの表面を洗浄する異物除去槽と、洗浄されたフォトマスクを乾燥する乾燥槽と、酸槽、リンス槽および異物除去槽のそれぞれに供給する洗浄液を所定の濃度あるいは温度に制御する洗浄液供給・制御手段とを備えたことを特徴とするものである。

【0016】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置の酸槽、リンス槽および異物除去槽の少なくとも1つは超音波処理機能も有していることを特徴とするもの

5

である。

【0017】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置のリンス槽で用いられるアノード水は、30℃以上に加温されていることを特徴とするものである。

【0018】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置は、所定の濃度のアンモニア水を異物除去槽に供給する手段を有し、異物除去槽で用いられるカソード水は微量のアンモニアを含んでいることを特徴とするものである。

【0019】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 本実施の形態1では、硫酸／過酸化水素水処理後のフォトマスクの表面に残留する残留硫酸イオンを効果的に除去する方法について述べる。図1は、5インチ角約2mm厚のフォトマスク用ガラス基板を硫酸に浸漬処理した後、オーバーフロー槽内で各種のリンス液（純水、希アンモニア水、アノード水）に浸漬してリンス処理した後、このガラス基板に残留した硫酸イオン量をイオンクロマトグラフィーで分析した結果を示す。

【0020】図1に示すように、リンス液としては、

A1：室温（25℃）の純水、

A2：40℃の純水、

A3：60℃の純水、

A4：80℃の純水、

B1：水素イオン濃度pH10の室温の希アンモニア水、

B2：アンモニア水を微量添加して水素イオン濃度pHを約10とした室温のカソード水、

C1：室温（25℃）のカソード水、

C2：30℃のアノード水、

C3：40℃のアノード水、

C4：60℃のアノード水、

C5：80℃のアノード水、

を用いた。

【0021】なお、アノード水とは純水を電気分解することにより陽極槽において生成される酸素がほぼ飽和状態に溶解した状態の電解水、カソード水とは陰極槽において生成される水素がほぼ飽和状態に溶解した状態の電解水のことであり、生成方法については後述する。図において、縦軸は残留硫酸イオン量（単位：ion/cm<sup>2</sup>）であり、図から明らかなように、純水のためのリンス

（A1～A4）では使用される純水の温度が室温（25℃）から80℃まで上昇するにしたがって残留硫酸イオン量は減少している。また、pH10の希アンモニア水（B1）で同様にリンスしたガラス基板も室温の純水でリンスした場合よりも残留硫酸イオンの量は減少し、60℃の純水（A3）でリンスした場合よりも残留量は少なかった。

【0022】また、遮光膜としてCrON膜（位相シフトフォトマスク用の遮光膜ではない一般的な遮光膜の一

6

種）を片面に成膜したガラス基板を用いて、硫酸処理後のリンス処理の違いによるガラス基板表面のくもりの発生状況を実験した結果、室温（25℃）での純水でリンスしただけでは洗浄終了後1日経過後にすでにくもりが発生しているのが確認された。60℃の純水でリンスしたフォトマスクブランクスには1日経過後にはくもりは確認されなかったが約1カ月後に薄いくもりを確認した。しかし、希アンモニア水のリンスを行ったフォトマスク基板では約1カ月後でもくもりは確認されなかった。

【0023】以上の結果から、硫酸処理後のリンスでフォトマスク基板表面に残留する硫酸の量が希アンモニア水で達成された残留硫酸イオン量のレベル（図1のHで示したレベル）であれば、フォトマスクにくもりは発生しないものと考えられる。しかし、図1から明らかなように、この条件を達成するためには純水のみでは少なくとも約60℃以上に、望ましくは80℃程度に加温する必要がある。また、図1に示すように、純水を電気分解して生成した室温（25℃）のアノード水（C1）を用いて同様のリンスを行うと約60℃の純水（A3）でリンスしたときと同レベルまで硫酸を除去することができる。また、30℃のアノード水（C1）でリンスすることにより約80℃の純水（A4）でリンスした場合とほぼ同レベル（図1のHで示したレベル）まで残留硫酸を除去することができることが判った。また、30℃以上に加温したアノード水（C2～C5）を用いてリンスをすればさらに効果的に残留硫酸イオンを除去できる。

【0024】このようにアノード水を使用することによって、残留硫酸イオンを効果的に除去することができる。即ち、純水の場合と比較してより低温のアノード水で十分な硫酸除去効果が得られるので純水の場合ほどの加温の必要がなく、電気使用量を削減できる。また、純水からアノード水に変更することで除去効果が向上するのでリンス時間を短縮することが可能となり、純水の使用量を削減することもできる。以上のように本実施の形態では、硫酸／過酸化水素水処理後の残留硫酸イオンを除去するためにアノード水を用いてリンスすることにより、30℃程度の低温の加温であってもフォトマスクの表面に残留する硫酸イオンを効果的に除去することができる。このように残留硫酸イオンの除去効率上がるので、処理時間を短縮することができると共に、純水の使用量の削減や加温のための電気エネルギー消費量の削減を図ることができる。

【0025】なお、アノード水とは純水を電気分解することにより陽極槽において生成される酸素がほぼ飽和状態に溶解した状態の電解水のことであり、また、カソード水とは陰極槽において生成される水素がほぼ飽和状態に溶解した状態の電解水のことであり、このような電解水の生成装置の一例とその生成メカニズムを図2に基づいて説明しておく。図2において、3は陽電極、4は

7

陽極槽（アノード槽）、5は陰電極、6は陰極槽（カソード槽）、7は中間槽、8は純水を注入するイン側配管、9はイオン交換膜、10は陽極槽4で生成されたアノード水、11は陰極槽6で生成されたカソード水である。また、図に示した化学反応式は陽電極3および陰電極5における純水の電気分解を示す反応式である。

【0026】図に示すように、電解水の生成装置は陽電極3を設置した陽極槽（アノード槽）4、陰電極5を設置した陰極槽（カソード槽）6およびイオン交換樹脂を充填した中間槽7の三槽からなっている。また、中間槽7と陽極槽（アノード槽）4の間および中間槽7と陰極槽（カソード槽）6の間はそれぞれイオン交換膜9で分離されている。純水をイン側配管8から注入して、陽電極3および陰電極5にそれぞれプラスおよびマイナスの電位をかけるとイオン交換樹脂の交換基に結合していた $H^+$ 、 $OH^-$ が隣接する交換基との結合／解離をくりかえして電場方向に移動し、最終的に電極表面に到達して酸化還元反応により陽電極3では酸素分子（ $O_2$ ）、陰電極5では水素分子（ $H_2$ ）となり液中に溶解する。 $H^+$ 、 $OH^-$ が奪われた交換基は連続的に純水を解離させて新たなイオン結合を形成する。このように純水を電気分解することにより陽極槽4からは酸素がほぼ飽和状態に溶解したアノード水10が、また、陰極槽6からは水素がほぼ飽和状態に溶解したカソード水11が得られる。なお、場合によっては、中間槽7を有することなく、陽極槽4と陰極槽6とをイオン交換膜9で分離した二槽からなる電解水の生成装置も使用することができる。

【0027】実施の形態2。本実施の形態2では、製造工程中にフォトマスクの表面（特に、遮光膜の表面）に付着する微細なゴミや金属や有機物などの微粒子の異物を効果的に除去する方法について述べる。なお、一般的にこの工程は前述した実施の形態1で説明したような硫酸／過酸化水素水処理後のフォトマスクの表面に残留する残留硫酸イオンを除去する工程の後に行われる。図3は、 $CrON$ 膜が遮光膜として形成されているフォトマスクの表面に、異物としてシリカ（ $SiO_2$ ）の粒子を付着させた後に、図4に示すような超音波振動子を備えた石英製のオーバーフロー槽内で種々の薬液中に浸漬し、メガソニック超音波処理を行ったときのシリカ粒子の除去率を示したものである。なお、図4において、21は超音波振動子、22はオーバーフロー槽の内槽、23はオーバーフロー槽の外槽である。

【0028】図3に示すように、薬液としては

- A：純水、
- B：希アンモニア水（ $pH10$ ）、
- C：0.1%濃度のアンモニア水、
- D：カソード水、
- E：微量のアンモニアを添加し $pH$ を約10にしたカソード水、

8

F：アンモニアを0.1%添加したカソード水を用いて実験し、それぞれの場合の異物の除去率を確認した。なお、異物の除去率は超音波処理により除去された粒子の個数を処理前に存在した粒子の個数で除した値から求めた。

【0029】図から明らかなように、純水（A）中、 $pH10$ の希アンモニア水（B）中では除去率はそれぞれ0.1%および-30%となり、異物を模したシリカ粒子はほとんど除去されなかった。しかし、純水を電解して生成したカソード水（D）では30.6%の除去率で粒子が除去された。さらに、ごく微量のアンモニア水を添加し水素イオン濃度 $pH$ を約10にした純水を電解して生成したカソード水（E）中では67.2%まで除去率が向上した。また、アンモニアを0.1%添加したカソード水（F）中では、単に0.1%の濃度のアンモニア水（C）中での除去率が52.0%であったのに対して、99.2%もの高除去率で粒子が除去された。

【0030】このようにカソード水中でメガソニック超音波処理することでフォトマスクの表面に付着する微粒子状の異物を効果的に除去することができる。また、微量のアンモニアを添加したカソード水を用いることでフォトマスクの表面に付着した異物粒子の除去効率を大幅に改善できることが判った。使用するアンモニアの濃度は $pH10$ の場合で約0.003%であり、このように極めて低濃度で洗浄効果を上げることができるので、従来の洗浄方法に比較して薬液の大幅な削減ができる。また、濃厚な薬品を使用する場合と比較してその後のリンスに使用する純水の量を大幅に削減できる。さらに、洗浄能力の向上で異物除去のための洗浄処理時間が短縮でき、電気等のエネルギーを節約できる。

【0031】実施の形態3。本実施の形態3では、ハーフトーンフォトマスクのような位相シフトフォトマスクの場合の異物除去に最適な洗浄方法について述べる。図5は、ハーフトーンフォトマスクの遮光膜である $MoSiON$ 膜のアルカリ性薬液を用いた洗浄処理後の透過率の変動を示したものである。 $MoSiON$ 膜が約0.1 $\mu m$ 成膜されたガラス基板を種々の洗浄液中に2時間浸漬して、波長248nmにおける透過率の変動（%）を確認した。

【0032】なお、洗浄液としては、図5に示すように、

- A：1%濃度のアンモニア水
- B：アンモニア／過酸化水素水、
- C：5%濃度のアンモニア水、
- D：10%濃度のアンモニア水、
- E：カソード水、
- F：アンモニアを微量添加したカソード水（ $pH10$ ）を用いて実験した。

【0033】その結果、従来のフォトマスク洗浄で異物除去目的で使用されていたアンモニア／過酸化水素水

(B) の処理では透過率が 1.04% 上昇した。また、アンモニア濃度 5% の純水 (C)、アンモニア濃度 1% の純水 (A) では透過率がそれぞれ 0.9%、0.27% 上昇した。しかし、純水を電解して生成したカソード水 (E) あるいはアンモニアを微量添加した pH10 のカソード水 (F) では、それぞれ 0.02%、0.1% しか透過率は上昇しなかった。

【0034】フォトマスクの表面に形成した遮光膜である MoSiON 膜の透過率が変動すると、ウエハ上に回路パターンを転写したときのレジスト形状、寸法に変動が発生し、最終的に LSI の特性を劣化させてしまうので、その透過率は厳しく管理されている。従来のアンモニア/過酸化水素水 (B) での処理では透過率の変動が大きいので、MoSiON 膜を形成したフォトマスクの洗浄には使用できない。しかし、カソード水 (E) あるいはアンモニアを微量添加した pH10 のカソード水 (F) での変動量が許容できる範囲である。

【0035】また、図 6 は MoSiON 膜に異物として付着させたアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 粒子の種々の液中でのメガソニック超音波処理をしたときのアルミナ粒子の除去率を示したものである。除去率は、メガソニック処理で除去された粒子の個数を処理前に存在した粒子の個数で除した値から計算して求めた。なお、使用する液としては、図 6 に示すよう、

A: 純粋、

B: pH10 の希アンモニア水、

C: カソード水、

D: アンモニアを微量添加した pH10 のカソード水、

E: アンモニア濃度 1% のカソード水、

F: アンモニア/過酸化水素水、

を用いて実験した。

【0036】その結果、純水 (A)、希アンモニア水 (B)、カソード水 (C) 中では除去率はそれぞれ 5.0%、-0.2%、0.0% であり、異物としてのアルミナ粒子はほとんど除去されていない。しかし、アンモニアを微量添加したカソード水 (D) 中では 31.6% の除去率で除去された。さらにアンモニアの添加量を増やしアンモニア濃度 1% のカソード水中では 39.6% の除去率で除去された。従来より用いられている異物除去に有効なアンモニア/過酸化水素水 (F) 中では 30.1% の除去率で除去されているので、アンモニアを微量添加したカソード水 (D) を用いることにより、従来のアンモニア/過酸化水素水 (F) 中での処理と同等の異物除去効果が得られることが判った。

【0037】従って、図 5 および図 6 に示した結果より、濃度が 0.003% ような微量のアンモニアを添加したカソード水を用いて異物洗浄処理をすることで MoSiON 膜の透過率を変動させることなく従来と同等またはそれ以上の洗浄効果を出すことができることが判った。また、アンモニア濃度が 1% 以下であれば短時間の

洗浄処理に限定することにより透過率変動を管理基準 (例えば、0.5%) 以下に抑え、かつ洗浄効率を上げることができる。

【0038】なお、実施の形態 1 乃至 3 において、使用するカソード水、微量のアンモニア水を添加したカソード水等の洗浄用の薬液は加温することによりさらに洗浄効果を上げることができる。また、実施の形態 1 乃至 3 において、図 4 に示したようなオーバーフロー槽を用い、超音波を照射しながら洗浄処理を行うことにより、さらに洗浄能力を増加できる。また、実施の形態 2 あるいは 3 において、カソード水に添加するアンモニアのかわりに微量の KOH 等の電解質物質を添加して弱アルカリ性にした薬液を用いても同様の効果が得られる。

【0039】実施の形態 4. 本実施の形態 4 では、フォトマスク洗浄工程の全体工程について述べる。図 7 は、本発明による高性能な洗浄プロセスの全体フローを示す図である。まず、ステップ 1 の工程において、フォトマスク表面に存在するレジスト、溶剤残等の有機物の分解、表面ぬれ性の改善、また、金属不純物の除去のために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いた洗浄をする。次に、ステップ 2 の工程において、フォトマスク表面に残留する硫酸等の薬液の残留を除去する洗浄処理を行う。具体的には、前述の実施の形態 1 に示したようにアノード水を用いて洗浄処理を行う。アノード水は 30℃ 程度のわずかな加温でも従来の高温の純水と同等あるいはそれ以上の残留硫酸を除去する能力があるので、処理時間を短縮することができると共に、純水の使用量の削減や加温のための電気エネルギー消費量の削減を図ることができる。

【0040】次に、ステップ 3 の工程において、付着した異物を除去する処理を行う。具体的には、洗浄されるフォトマスクに形成されている遮光膜が CrON 膜の場合には、実施の形態 2 に示したように、カソード水あるいは微量のアンモニアを添加したカソード水中でメガソニック超音波処理することでフォトマスクの表面に付着する微粒子状の異物を効果的に除去することができる。使用するアンモニアの濃度は pH10 の場合で約 0.003% であり、このようなきわめて低濃度で洗浄効果を上げることができるので、従来の洗浄方法に比較して薬液の大幅に削減ができる。また、濃厚な薬品を使用する場合と比較してその後のリンスに使用する純水の量を大幅に削減できる。さらに、洗浄能力の向上で異物除去のための洗浄処理時間が短縮でき、電気等のエネルギーを節約できる。

【0041】また、洗浄されるフォトマスクがハーフトーンマスクであり、形成されている遮光膜が MoSiON 膜の場合には、このステップ 3 の工程は実施の形態 3 に示したように、濃度が 0.003% ような微量のアンモニアを添加したカソード水を用いて異物洗浄処理をする。このような薬液を用いて処理することにより、Mo

S i O N 膜の透過率を変動させることなく従来と同等またはそれ以上の洗浄効果を出すことができる。また、アンモニア濃度が1%以下であれば短時間の洗浄処理に限定することにより透過率変動を管理基準（例えば、0.5%）以下に抑え、かつ洗浄効率を上げることができる。この際、メガソニック超音波処理を併用すればさらに効果的であることはいうまでもない。次に、ステップ4の工程において、洗浄されたフォトマスクを乾燥して終了する。

【0042】以上のように、このような洗浄プロセスを用いることにより、従来の処理と比べて残留硫酸や付着異物の除去効率が向上するので、その処理時間は短縮されると共に、純水の使用量や電気エネルギーを削減できる。また、洗浄に使用する薬液の使用量も大幅に削減できる。さらに、遮光膜がM o S i O N 膜の場合であっても透過率を変動させることなく効果的な洗浄を行うことができる。

【0043】実施の形態5. 本実施の形態5では、実施の形態1乃至4によるフォトマスク洗浄方法を実現するための洗浄装置について述べる。図8は、本実施の形態による高性能なフォトマスク洗浄装置の構成を示した図である。図において、100は装置本体、200は装置本体100に配置された各槽に対して薬液あるいは純水等を所定の濃度や温度に設定制御して供給する洗浄液供給・制御部である。図に示すように装置本体100は、セnderユニット101、酸槽102、リンス槽103、異物除去槽104、乾燥槽105およびレシーバ106で構成されている。また、洗浄液供給・制御部200は、酸調合タンク201、アルカリ・洗剤調合タンク202、電解水生成ユニット203、IPA（イソプロピルアルコール）ユニット204および制御ユニット205で構成されている。

【0044】次に、図8に基づいて装置の動作について説明する。フォトマスクは装置本体100のセnderユニット101にセットされる。この際、フォトマスクは1枚ずつまたは複数枚同時にセットされる。セnderユニット101でセットされたフォトマスクは、酸槽102に送り込まれ、酸槽102では酸調合タンク201から供給される硫酸／過酸化水素水等により硫酸／過酸化水素水等による酸処理を行う。酸槽102での処理が終了すると、フォトマスクは次にリンス槽103に送り込まれ、リンス槽103ではアノード水の処理をしてフォトマスク基板上の硫酸をフォトマスク基板にくもりが発生しないレベルまで除去する。

【0045】この時に使用されるアノード水は、電解水生成ユニット203から供給されるが、実施の形態1で説明したようにアノード水は30℃程度以上に加温されておれば硫酸／過酸化水素水等による酸処理後の残留硫酸を許容レベル以下になるように効果的な洗浄処理ができる。従って、制御部200の制御ユニット205は電

解水生成ユニット203で生成するアノード水の温度を例えば30℃程度に加温するように制御する。このアノード水を用いてリンスをすればさらに効果的に残留硫酸イオンを除去できる。

【0046】リンス槽103での処理が終了すると、次にフォトマスクは異物除去槽104に送り込まれる。異物除去槽104には、制御ユニット205に制御により電解水生成ユニット203で生成されたカソード水とアルカリ・洗剤調合タンクで所定の濃度に設定されたアンモニア水が供給されるように構成されている。異物除去槽104では実施の形態3で説明したように、カソード水中でメガソニック超音波処理することでフォトマスクの表面に付着する微粒子状の異物を効果的に除去することができる。また、微量のアンモニアを添加したカソード水を用いることでフォトマスクの表面に付着した異物粒子の除去効率を大幅に改善できる。

【0047】この場合、使用するアンモニアの濃度はpH10の場合で約0.003%であり、このようなきわめて低濃度で洗浄効果を上げることができるので、使用する薬液の量を大幅に削減ができる。また、濃厚な薬品を使用する場合と比較してその後のリンスに使用する純水の量を大幅に削減できる。さらに、洗浄能力の向上で異物除去のための洗浄処理時間が短縮でき、電気等のエネルギーを節約できる。

【0048】なお、酸槽102、リンス槽103および異物除去槽104の構成は、図4に示したようなオーバーフロー槽の構成を採用することにより、超音波処理も併用できるので洗浄効果をさらに改善できると共に、各槽の薬液をオーバーフロー、循環フィルタリングすることで純水や薬液の使用量を節約し、かつ薬液内の異物数を低いレベルに管理できる。各槽内において、アノード水、カソード水あるいは低濃度のアンモニア水等の薬液をフォトマスク表面に注ぐための方法の一例を図9に示す。図9に示すように、水平に回転させたフォトマスク基板30の表面に洗浄処理チャンバ（槽）内に固定したノズル31またはスイングするアーム32に固定したノズルからアノード水、カソード水または微量のアンモニア水を加えたカソード水を注ぐことで効果的な処理が行える。

【0049】また、図10に示すように各洗浄槽内においてライン型のメガソニックノズル40を使用して、メガソニック超音波を加えたアノード水、カソード水または微量のアンモニア水を加えたカソード水でフォトマスク基板30をリンスすることで、メガソニック超音波洗浄を併用した洗浄が可能である。また、図9においてスイングするアーム32に固定したメガソニック超音波発振ノズルからメガソニックを加えたアノード水でリンスすることでも同様の効果が得られる。また、このメガソニックノズルからメガソニックが加わった純水のみを注ぎ、そこに別のノズルからアンモニア水、アンモニア水

13

／過酸化水素水の混合液、カソード水、アンモニア水を微量添加したカソード水等を注いで効果的に異物除去をすることもできる。

【0050】また、処理するフォトマスクの種類により洗浄バスを区分する場合のために、各洗浄槽は複数槽ずつ設置してもよい。また、各洗浄槽に制御部200より供給される薬液はインラインヒーター等の加熱装置により加温することができる。また、乾燥槽105はIPA（イソプロピルアルコール）等のアルコールの蒸気乾燥や水平状態でフォトマスクを高回転させるスピン乾燥その他の乾燥方法のユニットに接続されている。図8ではIPA（イソプロピルアルコール）ユニット204に接続した構成の装置を示している。スピン乾燥ユニットを設置した場合は、IPAユニット204は省略される。乾燥されたフォトマスクはレシーバーユニットに搬送されて専用のケース等に収納される。

【0051】以上のように、各洗浄槽で使用する薬液は本体から独立した洗浄液供給・制御部200の各薬液供給ユニット（酸調合タンク201、アルカリ・洗剤調合タンク202、電解水生成ユニット203）から供給される。これらの各薬液供給ユニットには装置の動作を最適に制御するためのシーケンサー等の制御ユニット205が設置される。乾燥されたフォトマスクはレシーバーユニットに搬送されて専用のケース等に収納される。

【0052】

【発明の効果】この発明に係るフォトマスクの洗浄方法によれば、半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて洗浄する第一の工程と、フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去する第二の工程と、フォトマスクの表面に付着した異物を除去する第三の工程と、上記第一、第二および第三の工程が終了したフォトマスクを乾燥する第四の工程とを備えたフォトマスクの洗浄方法であって、第二の工程はアノード水を用いてフォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去するので、アノード水は室温（25℃）程度であっても従来の高温の純水を用いた場合と同程度の残留硫酸除去能力があるため従来のように洗浄液であるアノード水を高温に加温する必要がなく、電気エネルギーの消費が削減できるという効果がある。

【0053】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法によれば、第二の工程に用いられるアノード水は、30℃以上に加温されているので、残留硫酸除去のための洗浄効果をさらに高めることができると共に、洗浄効果が高くなるので薬液あるいは純水等の使用量を減らすことができるという効果がある。

【0054】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法によれば、第三の工程はカソード水を用いて異物を除去するので、MoSiON膜が遮光膜として形成され

14

た位相シフトフォトマスクに対しても透過率を損なうことなくフォトマスクの表面に付着した異物の除去処理が行えるという効果がある。

【0055】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法によれば、第三の工程に用いられるカソード水は、微量のアンモニアを含んでいるので、MoSiON膜が遮光膜として形成された位相シフトフォトマスクに対してもさらに効果的にフォトマスクの表面に付着した異物の除去処理が行えると共に、薬液あるいは純水等の使用量を減らすことができるという効果がある。

【0056】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄方法によれば、第一の工程乃至第三の工程の少なくとも1つの工程において超音波処理を併用するので、洗浄効果が増大できるという効果がある。

【0057】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置によれば、半導体製造の写真製版工程において原盤として使用されるフォトマスクの表面に存在する有機物を分解し、また、金属不純物を除去するために高温の硫酸と過酸化水素水の混合液を用いて上記フォトマスクの表面を洗浄する酸槽と、電解水生成ユニットで生成されたアノード水を用いてフォトマスクの表面を洗浄するリンス槽と、電解水生成ユニットで生成されたカソード水を用いてフォトマスクの表面を洗浄する異物除去槽と、洗浄されたフォトマスクを乾燥する乾燥槽と、酸槽、リンス槽および異物除去槽のそれぞれに供給する洗浄液を所定の濃度あるいは温度に制御する洗浄液供給・制御手段とを備えたので、フォトマスクの表面に残留する残留硫酸を除去するための洗浄水であるアノード水は室温程度でも洗浄能力が高いため高温に加温する必要はなく、電気エネルギーの消費が削減できる。また、カソード水を洗浄液として用いて異物除去処理を行うので、MoSiON膜が遮光膜として形成された位相シフトフォトマスクに対しても透過率を損なうことなくフォトマスクの表面に付着した異物の除去処理が行えるという効果がある。

【0058】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置によれば、酸槽、リンス槽および異物除去槽の少なくとも1つは超音波処理機能も有しているので、洗浄効果をさらに増大することができるという効果がある。

【0059】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置によれば、リンス槽で用いられるアノード水は、30℃以上に加温されているので、残留硫酸除去のための洗浄効果をさらに高めることができると共に、洗浄効果が高くなるので薬液あるいは純水等の使用量を減らすことができるという効果がある。

【0060】また、この発明に係るフォトマスクの洗浄装置によれば、所定の濃度のアンモニア水を異物除去槽に供給する手段を有し、異物除去槽で用いられるカソード水は微量のアンモニアを含んでいるので、MoSiON膜が遮光膜として形成された位相シフトフォトマスク



15

に対してもさらに効果的にフォトマスクの表面に付着した異物の除去処理が行えると共に、薬液あるいは純水等の使用量を減らすことができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1による各種薬液によるリンス処理後の残留硫酸イオン量を示す図である。

【図2】 電解水を生成する装置およびその生成プロセスを説明するための図である。

【図3】 実施の形態2による各種薬液によるCrON膜上の異物（シリカ粒子）の除去率を示す図である。

【図4】 超音波振動子を設置したオーバーフロー槽の説明図である。

【図5】 実施の形態3による各種薬液に対するMoSiON膜のアルカリ処理後の透過率の変動量を示す図である。

【図6】 実施の形態3による各種薬液による洗浄処理後のMoSiON膜上のアルミナ粒子の除去率を示す図である。

【図7】 実施の形態4によるフォトマスク洗浄プロセスの全体工程を示す図である。

【図8】 実施の形態5によるフォトマスク洗浄装置の構成図である。

【図9】 水平にフォトマスクを回転させて洗浄する方法を説明するための図である。

【図10】 ライン型のメガソニックノズルを使用した \*

16

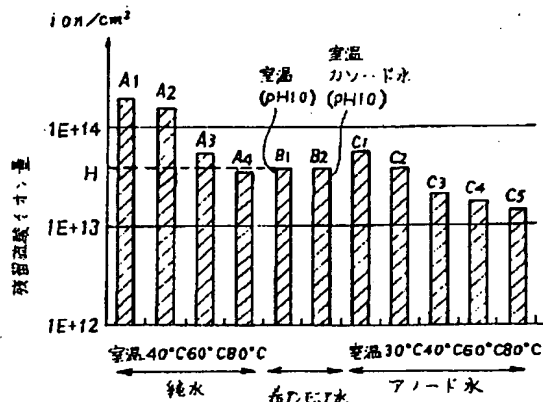
\*フォトマスク洗浄方法を説明するための図である。

【図11】 従来の方法によるフォトマスク洗浄プロセスの全体工程を示す図である。

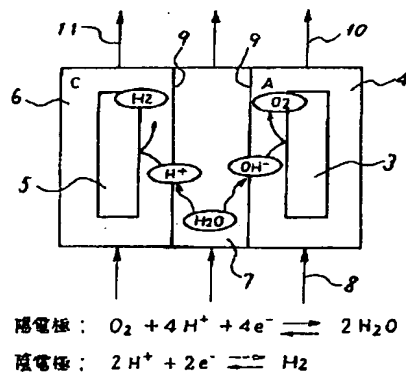
【符号の説明】

- |                  |              |             |
|------------------|--------------|-------------|
| 3 陽電極            | 4 陽極槽        | 5 陰電極       |
| 6 陰極槽            | 7 中間槽        | 8 イオン側配管    |
| 9 イオン交換膜         | 10 アノード水     | 11 カソード水    |
| 21 超音波振動子        | 22 内槽        | 23 外槽       |
| 30 フォトマスク基板      | 31 ノズル       | 32 アーム      |
| 40 ライン型メガソニックノズル |              |             |
| 100 洗浄装置本体       | 101 センダーユニット |             |
| 102 酸槽           | 103 リンス槽     | 104 異物除去槽   |
| 105 乾燥槽          | 106 レシーバ     |             |
| 200 洗浄液供給・制御部    |              | 201 酸調合タンク  |
| 203 アルカリ・洗剤調合タンク |              | 204 IPAユニット |
| 205 制御ユニット       |              |             |

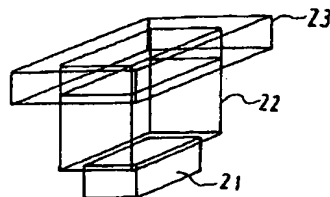
【図1】



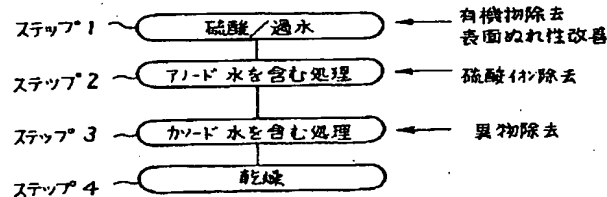
【図2】



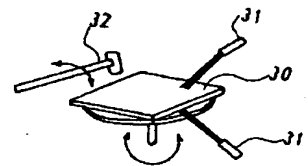
【図4】



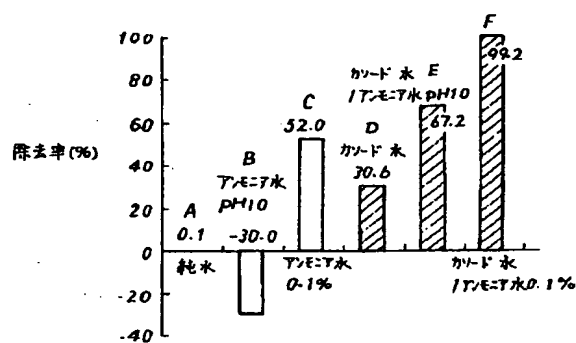
【図7】



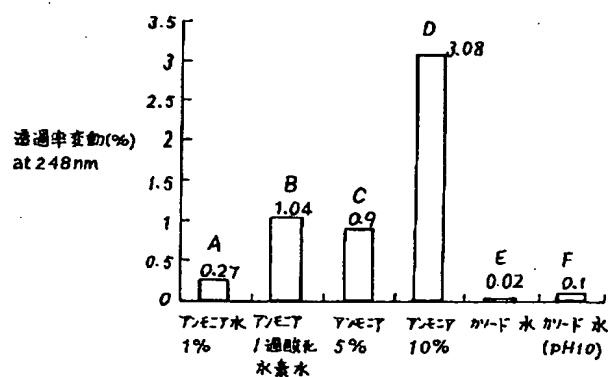
【図9】



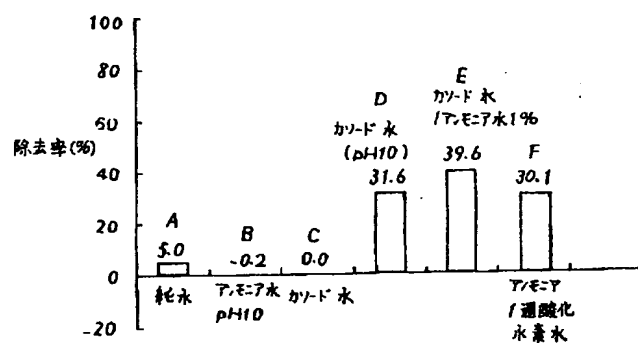
【図3】



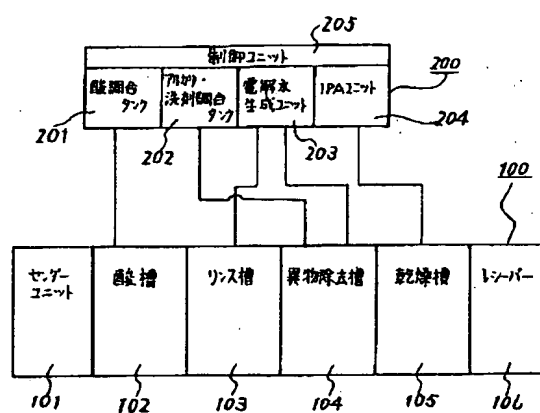
【図5】



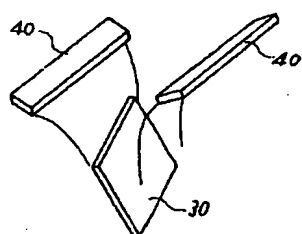
【図6】



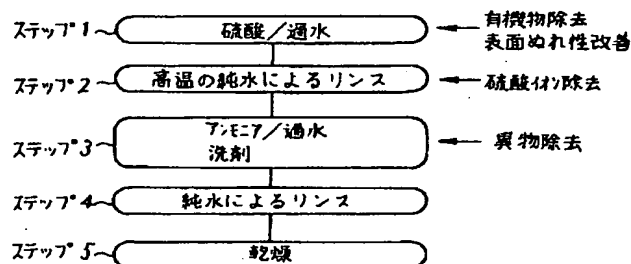
【図8】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H01L 21/304

識別記号

642

651

FI

H01L 21/304

21/30

651J

503G

(72) 発明者 吉岡 信行  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72) 発明者 碓井 穂積  
東京都中央区日本橋室町四丁目2番16号  
株式会社渡邊商行内  
(72) 発明者 山中 弘次  
埼玉県戸田市川岸一丁目4番9号 オルガ  
ノ株式会社総合研究所内